



## AUSLEGESCHRIFT

1 192 641

Int. Cl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 22

Nummer: 1 192 641

Aktenzeichen: B 73803 IV b/12 o

Anmeldetag: 9. Oktober 1963

Auslegungstag: 13. Mai 1965

## 1

Es ist bekannt, daß man Isocyanate durch Umsetzung von Phosgen mit primäre Aminogruppen enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln, wie Mono- oder Dichlorbenzol oder Toluol, erhält. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man zur Gewinnung der gewünschten Isocyanate große Mengen des Lösungsmittels entfernen muß. Die Umsetzung kann nämlich in der Regel nur in 10 bis 20 Gewichtsprozentigen Lösungen durchgeführt werden, da die als Zwischenprodukt auftretenden Carbaminsäurechloride ausfallen und das Umsetzungsgemisch nicht mehr rührfähig bleibt.

Es wurde nun gefunden, daß Isocyanate durch Umsetzung von primären aromatischen oder araliphatischen Aminen mit Phosgen in Gegenwart von Lösungsmitteln und anschließendes Erhitzen des Umsetzungsgemisches vorteilhaft erhalten werden, wenn man als Lösungsmittel das Isocyanat verwendet, das in der Umsetzung hergestellt werden soll.

Es ist überraschend, daß bei dem Verfahren nach der Erfindung Isocyanate in solch guten Ausbeuten erhalten werden, da bekanntlich Isocyanate mit primären Aminen sehr rasch zu den entsprechenden Harnstoffen weiterreagieren.

Bevorzugte Amine sind solche, die 1 bis 3 Aminogruppen, die an einen aromatischen Kern oder an einen Alkylrest gebunden sind, enthalten. Sie können 1 bis 5 aromatische Reste enthalten und 6 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Die bevorzugten Amine können, von den Aminogruppen abgesehen, Kohlenwasserstoffstruktur besitzen oder Substituenten enthalten, die unter den Verfahrensbedingungen inert sind. Solche Substituenten sind z. B. Halogenatome, Alkoxygruppen oder Nitrogruppen. Im einzelnen seien Anilin, am Phenylkern substituierte Aniline, wie m-, o- oder p-Chloranilin, m-, o- oder p-Toluidin, m-, o- oder p-Phenetidin, m-, o- oder p-Xylidin, Benzylamin, m-, o- oder p-Xylilendiamine, m-, o- oder p-Phenylendiamine, Benzidin, Diphenylin genannt. Man kann das Verfahren nach der Erfindung aber auch auf Stoffe anwenden, die durch Kondensation von Formaldehyd und aromatischen Aminen, z. B. Anilin, in Gegenwart saurer Katalysatoren erhalten werden. Solche Stoffe sind z. B. p,p'-Diaminodiphenylmethan oder höher kondensierte Stoffe dieser Art. Diese Stoffe enthalten mehrere Aminophenylreste, wobei die Phenylkerne über Methylengruppen in ortho- und/oder para-Stellung zu den Aminogruppen miteinander verbunden sind. Im Rahmen dieser Erfindung werden sie als Poly-

## Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:

Dr. Hugo Kröper, Heidelberg;

Dr. Rolf Platz, Mannheim;

Dr. Helmut Schmidt, Ludwigshafen/Rhein

## 2

aminbasen bezeichnet. Sie sollen im Molekül 3 bis 5 Aminogruppen enthalten.

Als Lösungsmittel verwendet man das gleiche Isocyanat, das hergestellt werden soll. Besonders vorteilhaft läßt sich das Verfahren gestalten, wenn man einen Teil des Reaktionsgemisches verwendet, das bei der Umsetzung entsteht.

Die Temperaturen, bei denen das Verfahren durchgeführt wird, entsprechen denen, bei denen auch in anderen Lösungsmitteln gearbeitet wird. So wird die Umsetzung des Amins mit Phosgen bei Temperaturen zwischen 0 und 30° C, die Zersetzung des sich dabei bildenden Carbamylchlorids bei Temperaturen zwischen 100 und 150° C durchgeführt.

In der Regel wird das als Lösungsmittel dienende Isocyanat in einer solchen Menge angewandt, daß das Gewichtsverhältnis des Lösungsmittels zum angewandten Amin zwischen 3:1 und 1,5:1 beträgt. Die Konzentration des Phosgens im Lösungsmittel kann in weiten Grenzen schwanken. So kann die Konzentration des Phosgens im Lösungsmittel z. B. 40 bis 60 Gewichtsprozent betragen. Vorteilhafterweise wird die Konzentration des Phosgens im Lösungsmittel so eingestellt, daß nach der Zugabe des Amins im Reaktionsgemisch noch überschüssiges Phosgen vorhanden ist.

Man kann das Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen.

Bei der diskontinuierlichen Durchführung des Verfahrens legt man das Umsetzungsgemisch, das durch Umsetzung des Amins mit Phosgen erhalten wurde, vor, leitet dann bei 0 bis 70° C Phosgen ein. Sobald die gewünschte Konzentration erreicht ist und mit der Zufuhr des Amins begonnen wird, stellt man zweckmäßig eine Temperatur im Reaktionsgemisch von 0 bis 30° C ein. Nach beendeter Amin-

zufuhr leitet man vorteilhaft durch das Reaktionsgemisch noch für einige Zeit, z. B. 0,5 bis 6 Stunden, Phosgen hindurch und erhitzt auf Temperaturen zwischen 100 und 150° C. Anschließend kann man, z. B. durch Durchleiten von Stickstoff, überschüssiges Phosgen entfernen und, z. B. durch Destillation, das Isocyanat rein gewinnen.

Will man kontinuierlich arbeiten, so kann man z. B. eine Vorrichtung verwenden, die aus drei Kreislaufapparaten besteht und die untereinander in Verbindung stehen. Dabei wird in der ersten Kreislaufapparat Phosgen in das Lösungsmittel mit Phosgen eingeleitet, in der zweiten das Amin bei Temperaturen zwischen 0 und 30° C unter Zufuhr von weiterem Phosgen umgesetzt und in der dritten das in der zweiten gebildete Carbamylchlorid bei Temperaturen zwischen 70 und 150° C zum Isocyanat zersetzt. Aus der dritten Kreislaufapparatur wird ein Teil des Umsetzungsgemisches ausgeschleust und nach Austreibung des überschüssigen Phosgens destilliert. Als Destillat erhält man dann das gewünschte Isocyanat. Der andere Teil des Umsetzungsgemisches wird der ersten Kreislaufapparatur wieder zugeführt.

Die nach dem Verfahren hergestellten Isocyanate sind wertvolle Zwischenprodukte, z. B. für die Herstellung von substituierten Harnstoffen. Enthalten sie zwei und mehr Isocyanatgruppen im Molekül, so kann man sie zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen verwenden.

Die in den Beispielen genannten Teile bedeuten Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

In 300 Teilen eines flüssigen Gemisches isomerer Diphenylmethandiisocyanaten mit einem Isocyanatgruppengehalt von 33,45% (bestimmt nach G. Spielberger, A 562 [1949], S. 99) werden zunächst bei 25° C, dann bei +10 bis 15° C, 200 Teile Phosgen durch Einleiten gelöst. Unterhalb 30° C werden 150 Teile durch einen auf 70° C beheizten Tropftrichter flüssig gehaltenes Diaminodiphenylmethan-Isomeren-Gemisch unter Rühren zugetropft, während dauernd ein Phosgenstrom in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Dabei bildet sich sofort eine Suspension der Carbamylchloride, die anschließend im Phosgenstrom allmählich auf 130° C erhitzt, 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und bis zur völligen Auflösung der Suspension auf 145° C gebracht wird. Nach halbstündigem Durchleiten von Stickstoff zur Austreibung des Phosgens

besteht der Kolbeninhalt aus 485 Teilen Diphenylmethandiisocyanaten. Der Isocyanatgruppengehalt beträgt nach Titration 32,3%. Durch Destillation bei 170 bis 190° C/3 Torr kann das Produkt gereinigt werden.

#### Beispiel 2

In 84 Teile eines flüssigen Polyisocyanats mit einem Isocyanatgruppengehalt von 33,4% werden bei +15° C 60 Teile Phosgen durch Einleiten gelöst. Unterhalb 30° C werden 45 Teile eines Anilin-Formaldehyd-Kondensats, das durch Kondensation von Formaldehyd und Anilin in Gegenwart von sauren Ionenaustauscherharzen hergestellt wurde und aus Diaminodiphenylmethan und höheren Kondensationsprodukten besteht, durch einen auf 60 bis 70° C beheizten Tropftrichter unter Rühren zugetropft. Die erhaltene Suspension wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Man erhält ein flüssiges Polyisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von 33,6%.

#### Beispiel 3

In 200 Teilen eines flüssigen Gemisches isomerer Tolylendiisocyanate (80 Gewichtsprozent 2,4- und 20 Gewichtsprozent 2,6-Tolylendiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 48,3%) werden bei 15 bis 20° C 135 Teile Phosgen durch Einleiten gelöst. Bei 25 bis 30° C werden dann 75 Teile geschmolzenes Tolylendiamin-Isomeren-Gemisch (80 Gewichtsprozent 2,4- und 20 Gewichtsprozent 2,6-Tolylendiamin) aus einem heizbaren Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Währenddessen wird Phosgen im leichten Strom weiter eingeleitet.

Die Aufarbeitung erfolgt wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben. Man erhält 302 Teile Tolylendiisocyanat der angegebenen Isomerenzusammensetzung mit einem titrierbaren NCO-Gehalt von 48,1%. Durch Destillation unter vermindertem Druck kann das Produkt gereinigt werden.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären aromatischen oder araliphatischen Aminen mit Phosgen in Gegenwart von Lösungsmitteln und anschließendes Erhitzen des Umsetzungsgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel das Isocyanat verwendet, das in der Umsetzung hergestellt werden soll.